УДК 669.5:620.193

М.В. МАРТИРОСЯН, канд. техн. наук; ***Л.Е. САРГСЯН***, докт. техн. наук, “ГИУА”, ***А.Э. ДАНИЕЛЯН***, канд.техн. наук; “ЕАСГУ”, г. Ереван, Республика Армения

МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ Zn-Pb СПЛАВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С РЕШЕНИЕМ ПРОБЛЕМ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Досліджені корозійні властивості анодного сплаву цинк–свинець, що одержано методом високошвидкісного твердіння розплаву. Показано, що дія електричного струму на мікрокристалеву структуру сплаву в процесі твердіння значно підвищує його корозійну стійкість. Такий сплав рекомендується у якості анодного матеріалу для використання в хімічних джерелах струму.

The corrosive properties of a zinc-lead anodic alloy obtaining by high-speed melt-hardening method with the application of direct current has been investigated in this paper. This alloy permits to apply for anodes of dry alkaline batteries.

Введение. Повышение эффективности использования химических источников тока (ХИТ) обусловлено улучшением электрохимических свойств цинковых сплавов, применяемых для изготовления анодов-корпусов или банок этих устройств. Изменением химического состава анодного материала можно повысить коррозионную стойкость анода, а также улучшить его электрохимические параметры. Для достижения этой цели в состав анодного материала на основе цинка, традиционно вводились свинец, кадмий, марганец, а также малое количество ртути. Последняя добавка необходима для уменьшения коррозии и улучшения электрических характеристик электродов. Утилизация сухих батарей, из-за содержания в них большого количества ртути, приводит к опасности загрязнения окружающей среды. Существенного снижения содержания ртути в сухих батареях можно добиться:

- применением цинковых сплавов с добавками свинца или индия, которые позволяют снизить степень амальгации до 3 % [1];

- дальнейшим снижением степени амальгации сухих батарей многокомпонентным легированием цинковых сплавов такими элементами, как In, Te, Bi, Cd, Sn, Pb [2]. В работе [3] сообщается о разработке многокомпонентного сплава Zn-Cd-In-Mn, позволяющий, по мнению авторов, отказаться от использования ртути;

- эффективным влиянием на свойства цинкового сплава путем измене-

ния формы и размеров зерен, а также кристаллического состояния сплава.

Известно, что электрохимические характеристики и коррозионная устойчивость анодных материалов существенным образом зависят от химического состава, от формы, размера и текстуры зерен, от количества примесей на границах между зерен, от фазового строения, от дефектов кристаллической решетки, от распределения и морфологии включений в структуре сплава и т.д. Существуют различные методы воздействия на структуру и электрохимические характеристики металлических систем. Одним из эффективных методов является высокоскоростное затвердевание расплава (ВЗР), которое позволяет достичь высоких скоростей кристаллизации, что дает возможность регулировать и контролировать кристаллическую структуру и, следовательно, свойства сплавов [4].

Наибольший интерес представляет формирование структуры при сверхвысоких скоростях охлаждения. При затвердевании металлического расплава со сверх скоростями структура и фазовый состав получаемого материала коренным образом отличается от состояния, формирующегося в обычных условиях. При этом происходит образование новых метастабильных фаз (структура приобретает микрокристаллический характер), расширение пределов растворимости легирующих элементов, уменьшение размеров зерен и включений. Такие материалы отличаются, также, повышенным содержанием самых разнообразных дефектов кристаллической структуры, оказывающих при определенных условиях решающее влияние на структурно-чувствительные свойства металлических систем (прочность, пластичность, электросопротивление, коррозионную стойкость и др.). На вышеуказанные структуроизменения существенным образом может влиять также действие электрического тока, направленного как параллельно, так и перпендикулярно градиенту теплоотвода. В данной работе изучена коррозионная стойкость анодного материала на основе цинка с 1 % свинца, полученного методом высокоскоростного затвердевания расплава при прохождении электрического тока через зону кристаллизации.

Методика исследования. Образцы в виде ленты шириной 10 – 12 мм и толщиной 0,2 – 0,3 мм из сплава Zn – 1 % были получены по специальной технологии ”Melt drag” [4], согласно которой охлаждаемый водой диск-кристаллизатор с диаметром ~ 200 мм и вращающийся с высокой скоростью, плавно погружается в расплавленный металл, выводя за собой кристаллизующуюся ленту. Заданный уровень погружения диска в ванну с расплавом

регулируется специальной системой подъема. Температура расплава поддерживается силитовыми нагревателями. Плавка и экстракция расплава проводится в нейтральной среде. В конструкции установки предусмотрена возможность пропускания электрического тока через зону кристаллизации расплава параллельно и перпендикулярно градиенту теплоотвода. Величина тока изменяется в пределах 5 – 20 мА. Коррозионные испытания проводились в стационарном режиме по стандартной методике, путем определения объема выделившегося водорода в коррозиометре при комнатной температуре. Исследуемый образец помещался в коррозиометр и заливался электролитом (6 % HCl). Спустя 1 ч с момента загрузки делается первый отсчет уровня электролита в капилляре, а через 24 ч – второй. Разница в отсчетах, т.е. количество выделившегося водорода характеризует скорость коррозии образца в данной среде. Полученные данные пересчитываются в соответствие с формулой:

$$V_{\text{кор}} = \frac{\Delta h_2 - \Delta h_1}{m \cdot 2},$$

где $V_{\text{кор}}$ – скорость коррозии образца, мл.H_2/(г·ч); Δh_2 и Δh_1 – отсчет уровня электролита в капилляре через сутки и через час после загрузки образца соответственно; m – масса образца, г; 2 – время испытания, ч.

Результаты и их обсуждение. Результаты испытаний на коррозионную стойкость образцов из микрокристаллического сплава Zn – 1 % Pb в стационарных режимах приведены в таблице, из которой следует, что скорость коррозии образцов, полученных с воздействием электрического тока в зоне кристаллизации расплава, значительно меньше, по сравнению с образцами, в технологии получения которых не применялся электрический ток. Причем, направление электрического тока по отношению к теплоотводу практически не влияет на скорость коррозии. Наблюдаемое различие, вероятно, связано с тем, что в образцах, полученных без электрического тока, более развита межзеренная поверхность и большое количество примесей располагается по границам кристаллов, образуя множество катодных центров, на которых при коррозионных испытаниях выделяется водород. В таких образцах выделение водорода почти в 8 – 10 раз больше, чем в образцах, полученных с применением электрического тока.

Таблица

Влияние продолжительности испытания и условия кристаллизации на скорость коррозии образцов из Zn – 1 % Pb сплава в растворе 6 % HCl

Время, ч	5	15	25
Условие кристаллизации	Скорость коррозии, $V_{кор}$		
Без воздействие тока	0,65	0,92	1,63
Воздействие тока перпендикулярно направлению теплоотвода	0,34	0,35	0,37
Воздействие тока параллельно направлению теплоотвода	0,26	0,27	0,29

Наложение электрического тока в зону высокоскоростного затвердевания расплава интенсифицирует теплообмен между закристаллизовавшимся сплавом и диском-кристаллизатором, способствуя полному растворению свинца и получению микрокристаллической структуры цинк-свинцового сплава в виде метастабильного твердого раствора. Под воздействием электрического тока снижается искажение кристаллической решетки вследствие уменьшения количества вакансий и плотности дислокаций в результате их взаимного уничтожения. Пропускание электрического тока через зону затвердевания приводит к измельчению величины блоков когерентного рассеивания [5]. Под воздействием тока плотность дислокаций, хаотически распределенных по объему зерен и вызывающих микродеформации, значительно уменьшается, а следовательно, повышается коррозионная стойкость сплава.

Выводы. В результате высокоскоростного затвердевания расплава с наложением постоянного электрического тока в зону кристаллизации достигается полное растворение 1 % свинца в цинковой матрице в виде метастабильного твердого раствора с микрокристаллической структурой. Это позволяет устранить из состава анодного сплава ртути и других микродобавок. Такой сплав обладает высокой коррозионной стойкостью, что является хорошим условием для эффективного использования в качестве анодного материала для химических источников тока.

Список литературы: 1. Патент Японии. N60-84766. МКИ(4) И01М, 4/42, С22С 18/00. **2**. Патент Великобритании. N2170946. ИКИ:М13.МКМ (4) ИО/М4/42. **3.** *K.Miyazaki, K.Kajawa* // Progress in Batteries and Solar Cells. 1987, Vol.6, p. 110-112. **4.** Очерки по физико-химии и материаловедению. *Под ред. Митина Б.С.* М.: Изд-во СП ИНТЕРНЕТ ИНЖИНИРИНГ. 1998. 446с. **5.** Сверхбыстрая закалка жидких сплавов. Под ред. Германа Г.М.М.: Металлургия, 1986. 375с.

Поступила в редколлегию 15.04.07